





Process and device for the treatment of fruit spirits.

Patent number: EP0459310
Publication date: 1991-12-04
Inventor: ARNOLD HOLSTEIN (DE)
Applicant: HOLSTEIN ARNOLD FA (DE)
Classification:
- **International:** B01D3/14; C12F1/00; C12G3/12
- **European:** B01D3/14; C12G3/12; B01D3/00A
Application number: EP19910108405 19910524
Priority number(s): DE19904016842 19900525; DE19914114018 19910429

Also published as: EP0459310 (B)**Cited documents:** EP0343260
 DE8906105U
 JP59166077**Abstract of EP0459310**

A process and a device for carrying out the process are proposed for reducing the cyanide content and thus for decreasing the formation of ethyl carbamate (EC), in particular in fruit spirits, in which device at least one copper catalyst (8, 10) having a large copper surface area is used. This copper catalyst is arranged to achieve an optimal efficiency preferably above the dephlegmator.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 459 310 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91108405.1

(51) Int. Cl.⁵: **C12F 1/00, C12G 3/12,
B01D 3/14**

(22) Anmeldetag: 24.05.91

(30) Priorität: 25.05.90 DE 4016842
29.04.91 DE 4114018

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.12.91 Patentblatt 91/49

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR IT LI LU

(71) Anmelder: **FIRMA ARNOLD HOLSTEIN**
Am Stadtgraben 15
W-7778 Markdorf(DE)

(72) Erfinder: **Arnold, Holstein**
Am Stadtgraben 15
W-7778 Markdorf(DE)

(74) Vertreter: **Patentanwälte Dipl.-Ing. E. Eisele
Dr.-Ing. H. Otten**
Seestrasse 42
W-7980 Ravensburg(DE)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Obstbranntweinen.

(57) Es wird ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Reduzierung des Cyanidgehalts und damit zur Verminderung der Bildung von Ethylcarbammat (EC), insbesondere in Obstbranntweinen, vorgeschlagen, bei welcher wenigstens ein Kupferkatalysator (8, 10) mit großer Kupferoberfläche Verwendung findet. Dieser Kupferkatalysator wird zur Erzielung eines optimalen Wirkungsgrades vorzugsweise oberhalb des Dephlegmators angeordnet.

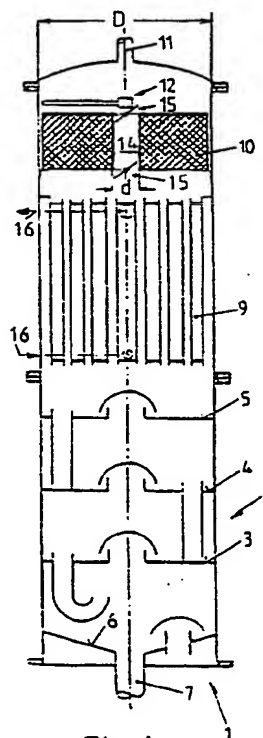


Fig 1

EP 0 459 310 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des Cyanidgehalts und damit zur Verminderung der Bildung von Ethylcarbamat (EC), insbesondere in Obstbranntweinen sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach dem Oberbegriff des Verfahrens- bzw. des Vorrichtungsanspruchs.

Stand der Technik:

Ein entsprechendes Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sind aus der europäischen Patentanmeldung Nr. 0 343 260 der Anmelderin bekannt geworden. Die vorliegende Erfindung baut auf den Inhalt dieser Patentanmeldung auf. Auf deren Inhalt wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Sie wird auch textlich zum Inhalt dieser Anmeldung gemacht.

In der EP 0 343 260 sind eine Vielzahl von Verfahren sowie Vorrichtungen beschrieben, die sich mit dem Problem der Reduzierung des Cyanidgehalts bzw. der Reduzierung von Ethylcarbamat (EC) in Alkohol-Flüssigkeitsgemischen beschäftigen. Nachdem die Verwendung von kupferförmigen Raschigringen auf den Verstärkerböden selbst nur unbefriedigende Ergebnisse gezeigt haben, wurde gemäß EP 0 343 260 vorgeschlagen, einen Kupferkatalysator zwischen dem obersten Verstärkerboden und dem Dephlegmator anzuordnen. Dieses Verfahren bzw. diese Anordnung hat bereits eine erhebliche Verbesserung bei der Reduzierung der schädlichen Stoffe erbracht. Es sind jedoch stets Bemühungen vorhanden, die so erzielten Werte noch weiter zu verbessern. Im Hinblick darauf, daß ca. 2/3 des aufsteigenden Alkohol-Flüssigkeitsdampfes am Dephlegmator kondensiert und wieder auf den obersten Verstärkerboden zurückfließen, muß der Katalysator optimiert werden. Dieses Zurückfließen geschieht durch den zwischen obersten Verstärkerboden und Dephlegmator angeordneten Kupferkatalysator. Der Kupferkatalysator wird demnach mit 5/3 einer bestimmten Menge pro Zeiteinheit beaufschlagt, d. h. 3/3 der Menge beim dampfförmigen Aufstieg zuzüglich 2/3 durch den Rücklauf. Dies führt doch zu einer erheblichen Belastung der Kupferoberfläche dahingehend, daß diese zum einen stark benetzt ist durch das Rücklaufkondensat und zum andern einen hohen Alkohol-Flüssigkeitsdampfdurchsatz erfährt. Hohe Mengen an Dampf sowie Rücklauf Flüssigkeit bewirken auch eine gewisse Verschmutzung der Katalysatoroberfläche, was zur Verringerung des Wirkungsgrades führt.

Vorteile der Erfindung:

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die zugehörige Vorrichtung zur Durchführung des Verfah-

rens hat demgegenüber den Vorteil, daß der Katalysator an einer Stelle angeordnet ist, an der er einen wesentlich geringeren Durchsatz sowohl an Alkoholdämpfen bzw. an Flüssigkeitsrücklauf hat. Es hat sich in langwierigen Versuchen gezeigt, daß die durch die kupferförmigen Raschigringe auf den Verstärkerböden selbst sich einstellenden Nachteile einer zu hohen Benetzung der Kupferoberfläche mit Alkoholflüssigkeit auch zum Teil dann vorliegt, wenn der Rücklauf aus dem Dephlegmator zu hoch eingestellt ist. Kühlt man den Dephlegmator weniger stark, so ist der Alkoholrücklauf an Kondensat weniger stark ausgeprägt, was jedoch zu einer Verringerung der Alkoholkonzentration im fortgeführten Alkoholdampf führt. Eine geringere Belastung des Katalysators mit einer Flüssigkeitsoberfläche aufgrund des Rücklaufes führt zu einer Verbesserung der Reduzierung des Cyanidgehalts und des EC-Gehalts. Erfindungsgemäß hat es sich deshalb bewährt, den Katalysator selbst oder einen zusätzlichen Katalysator oberhalb des Dephlegmators anzuordnen. Dabei muß der Katalysator lediglich noch 1/3 der vom obersten Verstärkerboden aufsteigenden Dämpfe verarbeiten, was zu einer wesentlich erhöhten Kontaktierung des Alkohol-Dampfgemisches mit dem Kupferkatalysator führt. Ist man bei den in der Flüssigkeit liegenden Raschigringen davon ausgegangen, daß eine hohe Benetzung der Kupferoberfläche für den Stoffaustausch zur Reduzierung der Schadstoffe erforderlich ist, so zeigt die Erkenntnis der vorliegenden Erfindung, daß dies keinesfalls in dem bisher geglaubten Maße erforderlich ist. Vielmehr genügt eine sehr geringe Benetzung der Katalysatoroberfläche, um einen ausreichend guten Stoffaustausch bei der Berührung der aufsteigenden Alkoholdämpfe mit der benetzten Katalysatoroberfläche zu erzielen. Diese geringe Benetzung kann bereits durch den restlichen Wasseranteil im Alkohol-Flüssigkeitsgemisch erzielt werden.

Die Erfindung geht deshalb von der Erkenntnis aus, den Kupferkatalysator als Mittel zur Reduzierung der Schadstoffanteile dahin anzuordnen, wo eine möglichst umfassende Kontaktaufnahme zwischen Alkohol-Flüssigkeitsdampf und Kupferoberfläche erfolgen kann, die nicht von einer zu starken Benetzung gestört wird. Deshalb soll die Katalysatoroberfläche kaum bzw. nur geringfügig mit einer Flüssigkeitsschicht benetzt sein.

Gemäß der Weiterbildung der Erfindung kann ein zusätzlicher Katalysator entsprechend der EP 0 343 260 unterhalb des Dephlegmators und ein weiterer oberhalb des Dephlegmators angeordnet sein.

In besonderer Ausbildung der Erfindung wird der obere und/oder der untere Katalysator mit einer im Durchlaß variablen Durchlaßbohrung versehen, um den Einsatz und damit die Wirkung des Katalysators je nach zu behandelndem Stoff flexibel zu

gestalten.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 eine schematische Darstellung des Destillationsapparates mit oberem Katalysator,

Fig. 2 eine Variante mit zusätzlichem bekanntem Katalysator und

Fig. 3 einen Schnitt durch eine Katalysatorfläche.

Die in den Figuren 1 und 2 dargestellte Destillationsapparatur 1 ist in ihrem prinzipiellen Aufbau zunächst gleich aufgebaut wie die in der EP 0 343 260. Auf die entsprechende Beschreibung wird verwiesen.

In einer nicht näher dargestellten beheizten Brennblase wird eingelagerte Maische zur Durchführung des Destillationsvorganges erhitzt. Oberhalb der Brennblase befindet sich eine Verstärkerkolonne 2, bestehend aus drei Verstärkerböden bzw. Glockenböden 3 bis 5. Zwischen dem untersten Verstärkerboden 3 und der nicht näher dargestellten Brennblase ist ein Prallblech 6 als Überkochvorrichtung angeordnet. Ein eventueller Rücklauf aus dem untersten Verstärkerboden 3 erfolgt über das Prallblech 6 und ein Rücklaufrohr 7 in die Maische.

Die Verstärkerböden 3 bis 5 sind in an sich bekannter Weise als Rektifikationskolonne ausgebildet. Oberhalb der Verstärkerböden 3 bis 5 befindet sich im Ausführungsbeispiel nach Fig. 2 ein Katalysator 8, wie er prinzipiell in der EP 0 343 260 näher beschrieben ist. In Durchflußrichtung der Destillationsapparatur folgt nach dem obersten Verstärkerboden 5 in Fig. 1 bzw. nach dem Katalysator 8 in Fig. 2 ein Dephlegmator 9 mit Kühleinrichtung 16 mit Wasserdurchlauf. Bei einer Gegenstromdestillation gemäß der vorliegenden Erfindung bewirken Verstärkerböden und Dephlegmator, daß dem von unten nach oben aufsteigenden Dampf stets ein Flüssigkeitsstrom entgegengeführt wird, so daß es zu einer innigen Berührung von Dampf und Flüssigkeit und damit zu einem gegenseitigen Wärme- und Stoffaustausch kommt. Dabei wird ein beim Durchgang durch die Destillationsapparatur kondensierender Dampf nicht voll als Destillat abgenommen, sondern vielmehr ein Teil des Kondensats stets wieder in die flüssige Form zurückgeführt, so daß ein mehrfaches Aufkochen und damit Destillieren erfolgt.

Bei der nach Fig. 2 dargestellten Ausführungsform wird ein vom obersten Verstärkerboden 5 aufsteigender Alkoholdampf durch den Katalysator 8 geleitet, der aus einer Vielzahl von Kupferrohren bzw. Kupferlamellen zur Bildung einer großen Oberfläche besteht. Dabei wird dieser Katalysator 8 vom rücklaufenden Phlegma des darüberliegenden

Dephlegmators 9 je nach Kühlung 16 des Dephlegmators gleichmäßig benetzt. Die Benetzung liegt dabei bei ca. 2/3 der aufsteigenden Dampfmenge, d. h. 2/3 des in den Dephlegmator gelangenden Alkoholdampfs wird als Kondensator zurückgeschickt und durchläuft den ggf. vorhandenen unteren Katalysator 8.

Erfindungsgemäß ist in Fig. 1 und 2 unmittelbar oberhalb des Dephlegmators 9 ein Katalysator 10 vorgesehen, der prinzipiell gleich aufgebaut sein kann, wie der Katalysator 8 unterhalb des Dephlegmators 9 beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 2. Dieser Kupferkatalysator muß lediglich noch den restlichen Alkoholdampf verarbeiten, der den Dephlegmator 9 passiert und nach oben durch das Geistrohr 11 abgeführt wird. Da diese Alkoholmenge nur ca. 1/3 der von den Verstärkerböden aufsteigenden Dampfmenge beträgt - 2/3 wird im Dephlegmator zurückgeführt - wird einer geringeren Dampfmenge eine wesentlich erhöhte Kupferoberfläche pro aufsteigender Alkoholdampfmenge zur Verfügung gestellt, was zu einer erheblichen Verbesserung der Reduzierung des Cyanidgehalts bzw. des Ethylcarbamats-Gehalts im Destillat führt.

Der Katalysator 10 ist unmittelbar oberhalb des Dephlegmators 9, d. h. noch innerhalb der Destillationsapparatur angeordnet. Dabei erstreckt sich sein Querschnitt über den gesamten Strömungsquerschnitt der aufsteigenden Alkoholdämpfe. Erst hierdurch kann eine vollständige Berührung der Dämpfe mit der Katalysatoroberfläche 10 erfolgen. Hierbei spielt die Struktur des Katalysators 10 - wie im Schnitt in Fig. 3 dargestellt - eine wichtige Rolle. Um keine Strömungsverluste durch einen Druckabfall im Katalysator 10 zu bekommen; sind die Lamellen im Katalysator 10 derart ausgebildet, daß die axiale Durchströmung der Dämpfe völlig ohne Druckabfall erfolgen kann, d. h. der Katalysator 10 weist in seiner axialen Längsrichtung keinerlei Schikanen, Vorsprünge oder sonstige Umlenkungen auf, die einen Druckverlust erzeugen könnten. Der Katalysator 10 wird demnach "sanft" durchströmt ohne daß ein bemerkenswerter Rückfluß an Kondensat eintritt. Hierdurch findet eine entscheidende Verbesserung der Reduzierung des Cyanidgehalts statt.

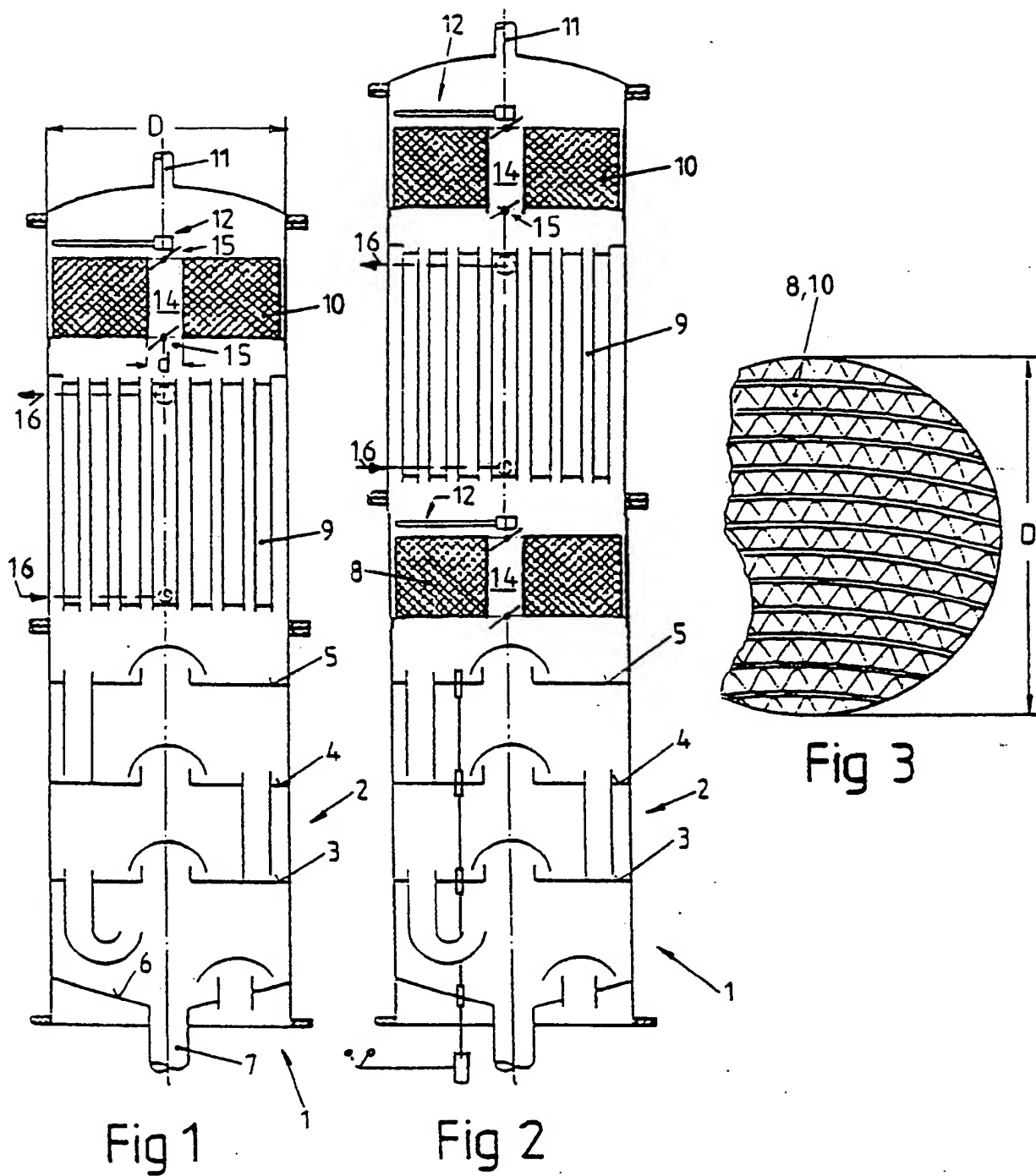
Je nach Anwendungsfall wird deshalb die erfindungsgemäße Vorrichtung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entweder mit einem unterhalb des Dephlegmators 9 angeordneten zusätzlichen Katalysator 8 (Fig. 2) oder lediglich mit einem darüber angeordneten Katalysator 10 (Fig. 1) gefahren. Wird nur ein geringer Rückfluß des Phlegmas aufgrund der Kühlung des Dephlegmators 9 eingestellt, so kann es ggf. ausreichen, die Anlage nur mit dem oberen Katalysator 10 zu betreiben. Im übrigen verbessern sich die Werte, wenn man beide Katalysatoren 8 und 10 verwendet.

Zur Reinigung der Katalysatoren 8, 10 ist oberhalb derselben eine Reinigungsvorrichtung 12 vorgesehen, die die Reinigung aufgrund der Anordnung des Katalysators innerhalb der Destillationsvorrichtung sehr erleichtert. Dies gilt auch im Hinblick auf den axial ungehinderten Durchgang durch den Katalysator.

Sowohl bei der Ausführungsform nach Fig. 1 oder nach Fig. 2 können die Katalysatoren mit einer z. B. zentralen, verschließbaren Durchgangsbohrung 14 versehen sein. Bei einem Katalysator-Außendurchmesser von ca. $D \sim 400 - 450$ mm beträgt der Bohrungsdurchmesser $d \sim 100$ mm. Je nach zu behandelndem Stoff kann die Durchgangsbohrung 14 mittels einer oder mehrerer ggf. regelbarer Schwenklappen 15 geöffnet oder verschlossen werden. Die Öffnung bewirkt einen ungehinderten Durchgang des aufsteigenden Alkoholdampfs, d. h. einer Verminderung der Katalysatorwirkung. Dies kann insbesondere bei solchen Stoffen durchgeführt werden, bei denen der EC-Gehalt weniger problematisch ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung von Ethylcarbamat (EC) in Steinobstbrandweinen, insbesondere zur Reduzierung des Cyanidgehalts in Alkohol-Flüssigkeitsgemischen einer Destillationsapparatur, wobei die Maische in einer Brennblase erhitzt und die aufsteigenden Alkoholdämpfe einer Verstärkerkolonne (2) mit Verstärkerböden (3 - 5) und einem Dephlegmator (9) mit Kühleinrichtung (16) zugeführt werden, und wobei insbesondere die aufsteigenden Alkoholdämpfe zur Bindung der Cyanidbestandteile wenigstens einem Kupferkatalysator (8, 10) zuführbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholdämpfe einem Kupferkatalysator (10) mit großer, axial durchströmbarer Kupferoberfläche (13) zuführbar sind, der sich in Strömungsrichtung der Alkoholdämpfe unmittelbar oberhalb des Dephlegmators (9) befindet und sich über den gesamten Strömungsquerschnitt (D) der Apparatur (1) erstreckt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholdämpfe vom obersten Verstärkerboden (5) zunächst einem vom rücklaufenden Phlegma des darüberliegenden Dephlegmators (9) benetzten ersten Katalysator (8) und nach dem Durchströmen des Dephlegmators (9) einem darüberliegenden zweiten Katalysator (10) zuführbar sind, wobei der Rücklauf durch einen Dephlegmator (9) ca. $2/3$ der Gesamtmenge der aufsteigenden Alkoholdämpfe umfaßt.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und insbesondere zur Reduzierung von Ethylcarbamat in Steinobstbrandweinen, bestehend aus einer Brennblase mit nachgeschalteter Verstärkerkolonne (2), Dephlegmator (9) mit Kühleinrichtung (16) und mit wenigstens einem Kupferkatalysator (8, 10), dadurch gekennzeichnet, daß ein Kupferkatalysator (10) mit sich über den gesamten Strömungsquerschnitt (D) erstreckender großer Kupferoberfläche räumlich unmittelbar oberhalb bzw. über dem Dephlegmator (9) innerhalb der Destillationsapparatur (1) angeordnet ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum oberhalb des Dephlegmators (9) angeordneten Kupferkatalysators (10) ein weiterer Katalysator (8) zwischen dem obersten Verstärkerboden (5) und dem Dephlegmator (9) angeordnet ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wirksame Kupferoberfläche des Katalysators (8, 10) ca. 10 m^2 aufweist, bei einem Außendurchmesser $D \approx 400$ mm.
6. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (8, 10) aus einem Rohrbündel oder aus Lamellenrohren ausgebildet ist oder aus zickzackförmig, in Lagen gelegte Lamellenblechen (13) besteht, wobei ein in axialer Durchströmungsrichtung ungehinderter Durchgang ohne Vorsprünge, Schikanen, Umlenkungen oder dergleichen erfolgt.
7. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung des Katalysators (8, 10) mittels einer oberhalb und/oder unterhalb des Katalysators angeordneten rotierenden Hochdruckdüse (12) erfolgt, die den gesamten Innenquerschnitt (D) der Destillationsapparatur (1) erfaßt.
8. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (10, 8) vorzugsweise in seinem mittleren Bereich eine verschließbare, ggf. im Querschnitt regelbare Durchlaßbohrung (14) für einen ungehinderten Durchtritt der aufsteigenden Alkoholdämpfe aufweist, wobei vorzugsweise eine regelbare Schwenklappe (15) vorgesehen ist.



BEST AVAILABLE COPY



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 8405

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,Y,D,A	EP-A-0 343 260 (FIRMA ARNOLD HOLSTEIN) * Spalte 3, Zeile 38 - Spalte 3, Zeile 44; Ansprüche * - - -	1,1,3,5,7	C 12 F 1/00 C 12 G 3/12 B 01 D 3/14
Y	DE-U-8 906 105 (KOTHE UHLRICH) * Seite 5, Zeile 15 - Seite 5, Zeile 18; Abbildung 1 * - - -	1	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 17 (C-262)24. Januar 1985 & JP-A-59 166 077 (BISHIYOUNEN SHIYUZOU) 19. September 1984 * das ganze Dokument * - - -	1	
A	SCHWEIZERISCHE ZEITSCHRIFT FÜR OBST- UND WEIN- BAU Bd. 123, Nr. 22, 1987, WAEDENSWILL, CH Seiten 595 - 597; E. RITZMANN ET ALL: 'HERSTELLUNG VON STEIN- OBSTDESTILLATEN MITTELS EINER RASCHIGRING- KOLONNE ' - - - - -	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 12 F C 12 G B 01 D
Recherchenort		Abschlussdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		06 September 91	VAN BELLEGHEM W.R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		-----	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			